



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 34 180 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 3/22  
C 11 D 3/37

②1 Aktenzeichen: 198 34 180.6  
②2 Anmeldetag: 29. 7. 1998  
④3 Offenlegungstag: 3. 2. 2000

DE 198 34 180 A 1

⑦1 Anmelder:  
Benckiser N.V., Amsterdam, NL  
  
⑦4 Vertreter:  
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

⑦2 Erfinder:  
Wäschenbach, Guido, 69198 Schriesheim, DE;  
Wiedemann, Ralf, 67059 Ludwigshafen, DE;  
Carbonell, Enric, Barcelona, ES; Hertling, Ludwig,  
68647 Biblis, DE; Wolf, Natascha, 67061  
Ludwigshafen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 38 73 943 T2  
US 49 72 017

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine

⑤7 Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt; wobei das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zu im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, sowie Verfahren zur Durchführung eines Geschirrspülzyklus in einer Geschirrspülmaschine unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

DE 198 34 180 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine sowie ein Verfahren zu deren Verwendung.

- 5 Obgleich moderne Geschirrspülmaschinen in den meisten Fällen eine Vielzahl von unterschiedlichen Spülprogrammen besitzen, die sich in Dauer und Temperatur der einzelnen Spülgänge unterscheiden, bestehen alle Spülprogramme im wesentlichen aus den folgenden Grundschrinen: Vorspülgang; Hauptreinigungsgang; ein oder mehrere Zwischenspülgänge; ein Klarspülgang; und Trocknung. Während das eigentliche Maschinengeschirrspülmittel, das die Reinigungswirkung entfalten soll, zu Beginn des Hauptreinigungsganges zugesetzt wird, kommen im Klarspülgang spezielle Mittel zum Einsatz, zum Beispiel Klarspüler. Klarspüler sollen verhindern, daß beim Spülen mit Wasser Wassertröpfchen auf dem Spülgut zurückbleiben, die nach Antrocknen Flecken aus in den Tropfen gelösten/dispersierten Substanzen/Salzen zurücklassen.

- 10 Diese beiden Funktionalitäten, nämlich zum einen die Reinigungswirkung des Maschinengeschirrspülmittels, zum anderen die beschriebene Funktion eines Klarspülers, werden bisher über zwei mit getrennten Dosiereinrichtungen und zu verschiedenen Zeitpunkten im Geschirrspülzyklus zudosierte Produkte erreicht.

- 15 Neben dem Einsatz von Klarspüler besteht nach wie vor das Bedürfnis nach weiteren Substanzen, die ihre Aktivität im Spülgang entfalten könnten, wie z. B. eine antibakterielle Aktivität (z. B. kationische Verbindungen oder Triclosan), Silberschutzmittel (z. B. Benzotriazol), Duftwirkung (Duftstoffe, Parfüm), Bleichwirkung/Desinfektion (z. B. Chlorbleiche), Geruchsmaskierung (z. B. Polyvinylpyrrolidon), Antibelagmittel und Enzyme für zusätzliche Zwecke (z. B. Lipase zur Entfernung von Fettablagerungen im Geschirrspüler). Heutige Geschirrspüler stellen jedoch hierfür keine geeigneten Dosiersysteme zur Verfügung.

- 20 Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die Reinigerfunktion und die Funktion(en) der im Klarspülgang zuzusetzenden Substanz(en) bei möglichst gleichbleibender Leistung gegenüber den Ergebnissen, die mit einer separaten Dosierung erzielt werden können, in einem Produkt zu vereinigen bzw. die Zudosierung anderer Substanzen als Klarspüler im Klarspülgang zu ermöglichen.

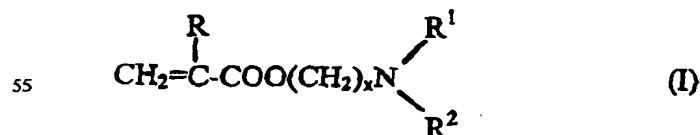
- 25 Aus den deutschen Offenlegungsschriften 20 65 153 und 20 74 13 sind Detergentformlinge zum Einsatz als Waschmittel bekannt, bei denen unter anderem vorgesehen ist, zwei Komponenten mit unterschiedlicher Funktionalität zu kombinieren. Dabei ist ein Aufbau aus einer Umhüllungsschale, die beispielsweise aus zwei Schalenhälften zusammengesetzt ist, die aus einem Reinigungsmittel bestehen, und einem von den Schalen umschlossenen Hohlraum, der Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Weißmacher etc. enthält, vorgesehen.

- 30 Die britische Patentschrift 1 390 503 offenbart ein Flüssigwaschmittel, das Kapseln enthält, die in der Zusammensetzung unlöslich sind, aber ihren Inhalt freisetzen, wenn die Zusammensetzung mit Wasser verdünnt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die Kapseln mit einer Substanz überzogen sind, die eine schlechte Löslichkeit in Wasserlösungen mit hoher Ionenstärke aufweist, aber löslich wird, wenn die Ionenstärke durch Verdünnung herabgesetzt wird. Es wird 35 darauf hingewiesen, daß diese Technik angewendet werden kann, um Materialien in das flüssige Reinigungsmittel mit einzubeziehen, die im flüssigen Reinigungsmittel selbst instabil sind oder eine Instabilität erzeugen würden, wenn man sie direkt zusetzte. Es wird auch vorgeschlagen, diese Technik einzusetzen, um die Freisetzung einer spezifischen Substanz zu verzögern. Die Verwendung in Maschinengeschirrspülmitteln ist angesprochen und wird vorgeschlagen für die Verkapselung von Tribromsalicylanilid, um dieses zu stabilisieren. Das eingekapselte Material wird innerhalb von 2 Minuten nach Verdünnen des Reinigungsmittels mit Wasser, d. h. bereits im Hauptreinigungsgang, freigesetzt.

- 40 In U.S.-Patent 4,082,678 ist ein Gewebekonditionierungsprodukt beschrieben, das einen geschlossenen Behälter umfaßt, der ein freisetzbare Agens enthält, das dazu dient, einen in dem Behälter angeordneten Innenbehälter, der normalerweise wasserlöslich oder wasserdispersierbar ist, in Wasser unlöslich oder nicht-dispersierbar zu machen, wobei der Innenbehälter ein Gewebekonditionierungsmittel enthält. Der Innenbehälter besteht aus einer Substanz, deren Löslichkeit in Wasser stark von der Ionenstärke oder von dem pH-Wert des Mediums abhängig ist, und das Mittel, das dazu 45 dient, den Innenbehälter unlöslich zu machen, ist ein Mittel zur Steuerung des pH-Wertes oder der Ionenstärke.

- Die japanische Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 beschreiben Verfahren zur Herstellung von pH-empfindlichen Mikrokapseln zur Verwendung in Waschmitteln. Die pH-empfindliche Beschichtung ist ein Copolymer aus den folgenden Monomeren:

- 50 A) wenigstens ein basisches Monomer der Formel I:



- 60 in der R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl von 1-4 ist;

B) wenigstens ein Monomer, das in Wasser unlöslich oder schlecht löslich ist; und

C) wenigstens ein wasserlösliches Monomer.

- 65 Es wird angegeben, daß die beschriebenen Polymere bei einem pH-Wert von 9,5 oder mehr unlöslich sind und bei einem pH-Wert von 8,5 oder weniger löslich werden. Es werden unterschiedliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die mit Erfolg und Nutzen durch die beschriebenen Polymere beschichtet werden können. Ziel der dort beschriebenen Erfindung ist es, Substanzen, die ihre Funktion erst im Spülgang entfalten sollen, bis zu dessen Beginn zu schützen und dann möglichst unverzüglich freizusetzen. Die Verwendung für Geschirrspülmaschinen

ist nicht beschrieben.

Ein Nachteil der in diesen japanischen Patentanmeldungen beschriebenen Lösung ist, daß die umhüllten Partikel zu Beginn des Waschzyklus in direktem Kontakt mit nicht-alkalischem Waschwasser stehen, was eine Anlösung der Schutzumhüllung zur Folge haben kann.

Aus dem japanischen Patent KOKAI 50-77406 ist ein Waschhilfsmittel bekannt, das von einer wasserlöslichen Umhüllung umgeben ist, die durch Vermischen von Polyvinylacetaldiatkylaminooacetat und wenigstens einer organischen Säure, die bei Raumtemperatur fest ist, erhalten wird. Diese Schutzumhüllung soll das Waschhilfsmittel während des Hauptwaschganges schützen und während der Spülgänge freisetzen. Die beschriebene Verbindung reagiert auf die Änderung des pH-Wertes zwischen dem Hauptwaschgang und den Spülgängen. Die entsprechend umhüllten Partikel werden mit üblichem pulverförmigen Waschmittel vermischt. Auch hier besteht der Nachteil der möglichen Anlösung der Schutzumhüllung zu Beginn des Waschzyklus.

Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 284 191 A2 und 0 284 334 A2 ist ein wasserlöslicher Polymerfilm zur Freisetzung von Waschzusatzstoffen im Spülgang von Waschmaschinen bekannt, der während des normalen Waschganges über einen Bereich von typischen Temperaturen intakt bleibt und sich im Spülgang schnell auflöst. In den Anmeldungen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von pH-empfindlichen Überzügen zwar gut bekannt sei, diese Filme aber normalerweise auch temperaturempfindlich seien, so daß sie während unterschiedlicher Temperaturen im Waschgang nicht zuverlässig stabil seien. Als Lösung wird vorgeschlagen, ein pH-abhängiges Material (das unerwünschterweise auch ein positives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt) mit einem Material zu kombinieren, das ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Diese Kombination soll garantieren, daß sich die Überzüge bei den hohen Temperaturen zu Beginn des Waschganges (insbesondere den sehr hohen Temperaturen, die bei amerikanischen Maschinen auftreten) nicht lösen werden. Eine Verwendung für Maschinengeschirrspülmittel ist nicht angesprochen.

Die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 A1 offenbart mehrschichtige Maschinengeschirrspülmitteltabletten mit einem Kern, einer den Kern umgebenden Trennschicht und einer Außenschicht zur sequentiellen Freisetzung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Schichten. Mit dieser Tablette sollen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen gelöst werden, nämlich 1) unverträgliche Materialien können in einer einzigen Tablette zusammen formuliert werden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, um gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden; und 2) Zusammensetzungen, die ihre Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten entfalten sollen, können in einer einzigen Tablette formuliert werden.

Einer der Nachteile des in dieser Druckschrift beschriebenen Standes der Technik besteht darin, daß als einziges Herstellungsverfahren das aufeinanderfolgende Verpressen der einzelnen Komponenten beschrieben wird. Dadurch besteht die Gefahr, daß der Kern und/oder die Umhüllung des Kernes verformt werden, was zum einen zu einer Schädigung (und damit Verminderung der Schutzwirkung) der Umhüllung des Kernes, zum anderen (je nach Zusammensetzung des Kernes) zu einem "Ausbluten" des Kernes in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein führen kann. Darüber hinaus kann der innige vollflächige Kontakt zwischen den einzelnen Schichten dazu führen, daß in den Grenzschichten Reaktionen auftreten, die unerwünscht sind, insbesondere zwischen der Umhüllung und der Basiszusammensetzung.

Der zweite wesentliche Nachteil dieses Standes der Technik besteht darin, daß für die Initiation der Auflösung der Umhüllungsschicht die Temperatur sowie bzw. besonders die Kontaktzeit mit der Waschlösung als auslösender Faktor eingesetzt wird, d. h. für das Material der Umhüllung temperaturempfindliche Materialien eingesetzt werden. Da der Temperatur-/Zeitverlauf in Geschirrspülmaschinen je nach gewähltem Programm sehr unterschiedlich sein kann, ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, ein Material für die Umhüllung auszuwählen, das für alle möglichen Programme moderner Geschirrspülmaschinen einsetzbar ist. EP 0 481 547 A1 räumt selber ein (Seite 7, Zeilen 37-43), daß die Auswahl des Materials der Umhüllungsschicht geräte- und programmspezifische Besonderheiten berücksichtigen muß. Die praktische Einsetzbarkeit der beschriebenen Produkte ist daher deutlich eingeschränkt.

Die PCT-Anmeldung WO 95/29982 offenbart ein Maschinengeschirrspülmittel mit verzögerter Freisetzung eines Klarspülers in Form eines nicht-ionischen Tensides, wobei dieses nicht-ionische Tensid zusammen mit einem anorganischen Buildersalz ein Kernpartikel bildet, das mit einer wachsartigen Umhüllung versehen ist, um die verzögerte Freisetzung sicherzustellen. Diese Umhüllung ist eine Substanz, die bei den Arbeitstemperaturen, die im Reinigungsgang anzutreffen sind, nicht schmilzt, aber bei alkalischen pHs so allmählich chemisch desintegriert wird, daß noch eine wirksame Menge des Klarspülers am Ende des Hauptreinigungsganges übrigbleibt und in den Klarspülgang übertragen wird.

Nachteilig hieran ist, daß die Umhüllung durch chemische Verseifung bei alkalischen pHs löslich gemacht wird, so daß der Zeitpunkt, an dem die Klarspülersubstanz aus dem Kern freigesetzt wird, eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Länge des Hauptreinigungsganges ist. Die Patentanmeldung enthält keine Lehre, wie ein Produkt zu formulieren ist, mit dem der Klarspüler in allen Waschprogrammen jedes Gerätetyps erst im Klarspülgang freigesetzt wird. Darüber hinaus ist der als Klarspüler aktive Inhaltsstoff des Kernes ein nichtionisches Tensid, das auf einem anorganischen Buildersalz absorbiert ist. Dies liefert unterlegene Klarspülergebnisse, insbesondere Fleckbildung auf Glas. Schließlich ist das Produkt eine Mischung aus granulärem Reinigungsmittel und granulären Klarspülerpartikeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des geschilderten Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine gattungsgemäße Zusammensetzung zu schaffen, die für die meisten Spülprogramme verschiedener Gerätetypen von Geschirrspülmaschinen einsetzbar ist und in jedem dieser Fälle die Substanz(en), die ihre Wirkung im wesentlichen erst im Klarspülgang entfalten soll(en), auch erst frühestens am Anfang des Klarspülganges freisetzt. Dabei ist angestrebt, dies ohne weitgehende Beschränkung der Auswahl für das eingesetzte Reinigungsmittel, die eingesetzte(n) Substanz(en) für den Klarspülgang und andere Inhaltsstoffe der Zusammensetzung zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer gattungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, und einer den

(die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt; wobei das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung umgebenen Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen, das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

Dabei kann (können) in einer Alternative das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes lose angeordnet oder, in einer anderen Alternative, fixiert sein. Im Falle der Fixierung im Inneren des Hohlraums erfolgt diese bevorzugt durch einen Kleber.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Hohlraum im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette angeordnet.

Die Erfindung sieht weiterhin vor, daß die Tablette einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum aufweist, in dem vorzugsweise ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann vorgesehen sein, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung umgeben ist.

Dabei ist der Hohlraum bevorzugt eine Vertiefung in einer der Oberflächen der Tablette, in der das (die) Teilchen zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

Dabei ist (sind) das (die) Teilchen bevorzugt so in dem Hohlraum oder in der Vertiefung aufgenommen, daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) der Tablette hervorsteht (hervorstehen).

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der Hohlraum oder die Vertiefung parallel zu einer der Oberflächen, zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß sich der Hohlraum oder die Vertiefung zu der (den) Oberfläche(n) nur so weit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen nicht nur die Öffnung(en) des Hohlraums oder die Vertiefung hindurchtreten kann (können).

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung lose angeordnet ist (sind).

Es kann aber auch vorgesehen sein, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung fixiert ist (sind), wobei diese Fixierung bevorzugt mit einem Kleber erfolgen kann.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, daß die Basiszusammensetzung wenigstens eine Zusammensetzung umfaßt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Maschinengeschirrspülmittelzusammensetzung, einer Wasserenthärterzusammensetzung und einer Waschverstärkerzusammensetzung besteht.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration des spezifischen Ions am Ende des Hauptreinigungsganges der Geschirrspülmaschine nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration des spezifischen Ions im Klarspülgang eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie im Klarspülgang so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium des Klarspülganges ermöglicht wird.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Die Erfindung schlägt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform vor, daß die Verbindung bei einem pH-Wert oberhalb von 10 keine oder nur geringe Löslichkeit zeigt und bei einem pH-Wert unterhalb von 9 eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie im Klarspülgang so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium des Klarspülganges ermöglicht wird.

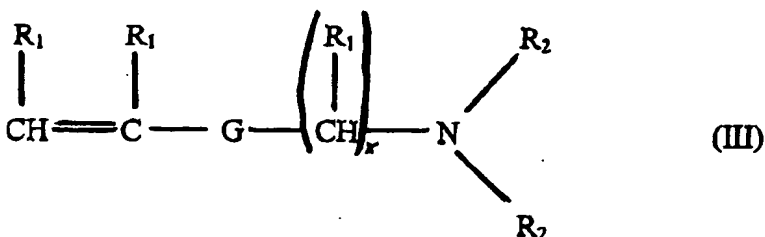
Bevorzugt umfaßt diese Verbindung ein Polymer, besonders bevorzugt ein pH-empfindliches Polymer, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist das Polymer ein Kohlehydrat, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

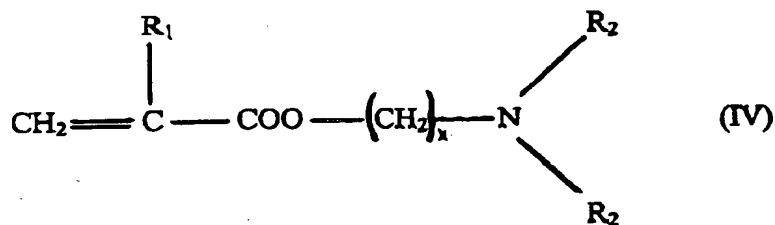
Die obengenannte basische Funktion ist vorzugsweise ein Amin, besonders bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin.

In einer Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NIICOO-, -OCONII- oder -OCOO-, R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV:



wobei R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

In weiteren Ausführungsformen der Erfindung ist vorgesehen, daß die basische Funktion ein Imin oder eine basische aromatische N-enhaltende Gruppe ist, bevorzugt eine Pyridingruppe oder eine Imidazolgruppe.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

Schließlich schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung κ-Carrageenan umfaßt.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Tensiden, antibakteriellen Zusammensetzungen, Silberschutzmitteln, Duftstoffen, Bleichmitteln, Desinfektionsmitteln, Mitteln zur Geruchsmaskierung, Antibelagmitteln und Enzymen besteht.

In einer Alternative kann der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegen, z. B. in Form einer in einer Gelatine kapsel enthaltenen Flüssigkeit.

In einer alternativen Ausführungsform liegt der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in einer festen Form vor und weist bevorzugt einen Schmelzpunkt von mehr als 35°C, besonders bevorzugt zwischen 55 und 70°C auf.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Durchführung eines Geschirrspülzyklus in einer Geschirrspülmaschine, bei dem die erfindungsgemäße Zusammensetzung zu einem geeigneten Zeitpunkt während des Vorspülganges bzw. des Hauptreinigungsganges zum in der Geschirrspülmaschine befindlichen Medium zugegeben wird.

In einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens ist vorgesehen, daß, für den Fall, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette nicht in der Lage ist, nach ihrer Auflösung im Medium bis zum Ende des Hauptreinigungsganges eine Konzentration des spezifischen Tons im Medium zur Verfügung zu stellen, die ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, diese ausreichende Konzentration des spezifischen Ions durch die Zugabe einer weiteren Zusammensetzung, wie beispielsweise eine Maschinengeschirrspülmittelzusammensetzung, zum Medium des Hauptreinigungsganges zu einem geeigneten Zeitpunkt bereitgestellt wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie hervorragende Ergebnisse sowohl im Hauptreinigungsgang als auch im Klarspülgang einer Geschirrspülmaschine liefert. Die Tablette wird während des Hauptreinigungsganges gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten (Reinigung, Wasserenthärtung, Waschverstärkung, etc.). Das in oder an der Tablette angeordnete Teilchen enthält als Kernmaterial diejenige Substanz bzw. diejenigen Substanzen, die ihre hauptsächliche Funktion im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten sollen, zum Beispiel Klarspüler.

Diese Substanz(en) ist (sind) durch eine Umhüllung geschützt, die bei der Ionenkonzentration, z. B. dem pH-Wert, und der Temperatur des Hauptreinigungsganges stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf oder ablöst. Erst wenn die Ionenkonzentration bzw. der pH-Wert durch Verdünnung signifikant absinkt, d. h. zu Beginn des Klarspülganges, wird die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials so stark herabgesetzt, daß dieses sich schnell auf oder ablöst und das eigentlich wirksame Kernmaterial in das umgebende Medium freisetzt.

Sofern nicht die Zudosierung durch spezielle Dosierhilfen vorgesehen ist, die die erfindungsgemäßen Teilchen zurückhalten können, sollten die erfindungsgemäßen Teilchen so groß gewählt werden, daß sie zumindest nicht in signifikantem Umfang während des Abpumpens nach dem Hauptreinigungsgang und dem Zwischenspülgang bzw. den Zwischenspülgängen aus der Geschirrspülmaschine ausge tragen werden.

Für die erfindungsgemäße Lösung ist es wesentlich, daß die Oberfläche des Teilchens höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses umgebenden Basiszusammensetzung der Tablette steht. Dies kann auf die in dieser Anmeldung konkret beschriebenen und dargestellten Arten erfolgen, aber auch auf jede andere Weise, mit der der angestrebte Zweck erreicht wird. Beispiele sind die lose Anordnung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum sowie die Fixierung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum in der Weise, daß kein oder nur ein teilweiser Kontakt zwischen dem Teilchen und der Basiszusammensetzung der Tablette besteht, etc.

Diese Konstellation bietet gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß beim Herstellungsverfahren, z. B. dem in aufeinanderfolgenden Schritten erfolgenden Verpressen der einzelnen Bestandteile, eine Verformung und möglicherweise daraus folgende Schädigung des Kerns (der Kerne) und/oder der Umhüllung zuverlässig vermieden wird, durch die eine Verminderung der Schutzwirkung der Umhüllung des Kerns (der Kerne) eintreten könnte. Indem verhindert wird, daß auf das Teilchen in irgendeiner Phase des Herstellungsverfahrens Druck ausgeübt wird, kann auch zuverlässig verhindert werden, daß es bei einer bestimmten Zusammensetzung des Kerns (der Kerne) zu einem "Ausbluten" desselben in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein kommt. Schließlich kann es bei bestimmten

Zusammensetzungen der Umhüllung bzw. der Basiszusammensetzung vorteilhaft sein, einen innigen vollflächigen Kontakt zu vermeiden, da ansonsten in den Grenzschichten Reaktionen auftreten könnten, die unerwünscht sind.

Der Begriff "lokale Umgebung", wie er im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Teilchen verwendet wird, soll die unmittelbare Umgebung um dieses Teilchen herum bezeichnen. Die Ionenkonzentration in dieser lokalen Umgebung des Teilchens ist der bestimmende Faktor für dessen Stabilität. Bei den erfindungsgemäßen Produkten wird die Ionenkonzentration in dieser lokalen Umgebung zumindest bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette durch von dieser in Lösung gehende Ionen bestimmt. Vorzugsweise ist der Ursprung des "spezifischen Ions" daher – zumindest in der Anfangsphase des Hauptreinigungsganges – eine Verbindung aus der die Tablette bildenden Basiszusammensetzung bzw. wird von dieser im umgebenden Medium erzeugt. Im typischsten Fall handelt es sich dabei bei den üblichen basischen Geschirrspülmitteln um OH<sup>-</sup>-Ionen, deren Konzentration als pH-Wert ausgedrückt werden kann.

Sofern als Basiszusammensetzung nicht eine (z. B. basische) Maschinengeschirrspülmittelzusammensetzung verwendet wird, sondern z. B. eine Wasserenthärterzusammensetzung oder Waschverstärkerzusammensetzung, ist der Schutz der Umhüllung des Teilchens durch eine genügend hohe Ionenkonzentration in der lokalen Umgebung des Teilchens eventuell nur solange gewährleistet, bis die Tablette vollständig aufgelöst ist, nämlich in den Fällen, daß die Basiszusammensetzung der Tablette nicht dazu in der Lage ist, eine genügend hohe Ionenkonzentration im Medium zur Verfügung zu stellen. In diesen Fällen wird die genügend hohe Ionenkonzentration im Medium (und damit auch in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) durch die Auflösung des eigentlichen Maschinengeschirrspülmittels (oder eines weiteren speziellen Zusatzes) erreicht.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 ein typisches pH-Profil einer Geschirrspülmaschine;

Fig. 2 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 3 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 4 eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 5a und b eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt und in Draufsicht; und

Fig. 6 eine fünfte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

Grundsätzlich sind die Ionenkonzentrations- bzw. pH-Profile des Reinigungs- bzw. Spülmediums in einer Geschirrspülmaschine abhängig von den Inhaltsstoffen der eingesetzten Reinigungs- bzw. Spülmittel. Ein typisches pH-Profil bei Verwendung eines üblichen basischen Maschinengeschirrspülmittels, z. B. CALGONIT<sup>®</sup>, ergibt sich aus Fig. 1 (eingesetzter Geschirrspüler: BOSCH Modell SMS 3047).

Die senkrechte gestrichelte Unterteilung gibt die Dauer der folgenden Schritte an: Vorspülen, Hauptreinigung, Zwischenspülen, Klarspülen. Es wird deutlich, daß der pH-Wert während des größten Teiles des Hauptreinigungsganges im Bereich von 10,0 und 10,5 liegt. Der pH-Wert sinkt nach dem Abpumpen der Waschlauge am Ende des Hauptreinigungsganges und dem Zulauf von frischem Wasser auf einen Wert von 9,0 während des Zwischenspülens und auf einen Wert zwischen 8,5 und 9,0 während des Klarspülens ab.

Fig. 2 bis Fig. 6 stellen mögliche Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar.

Fig. 2 zeigt eine Tablette 1, die aus zwei Haltabletten 2 und 3 besteht, die unterschiedliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen können. Beispielsweise kann als Grundlage eine der üblichen, kommerziell vertriebenen 2-Schicht-Tablette verwendet werden, bei der die beiden Schichten üblicherweise eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen und unterschiedlich eingefärbt sind.

In beiden Haltabletten ist etwa mittig eine in etwa halbkugelförmige Ausnehmung 4 bzw. 5 zu erkennen, die bei zusammengefügter Tablette 1 zusammen einen in etwa kugelförmigen Hohlraum ergeben.

In diesem Hohlraum ist in der dargestellten Ausführungsform ein einziges Teilchen 6, bestehend aus dem Kern 8 und der pH- bzw. Ionenkonzentration-empfindlichen Umhüllung 9, aufgenommen, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des Hohlraumes in der Tablette. Sowohl in der dargestellten Ausführungsform, in der das Teilchen im Hohlraum lose aufgenommen ist, als auch in einer Ausführungsform, wo es durch einen im Zwischenraum angebrachten Kleber fixiert ist, ist sichergestellt, daß kein kontinuierlicher vollflächiger Kontakt zwischen dem Tablettenmaterial und der Umhüllung des Teilchens besteht. Dies ist ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung, um zum einen zu verhindern, daß die schützende Umhüllung um den Kern des Teilchens während des Herstellungsvorganges beschädigt wird, und zum anderen mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Tablettenmaterial und der erwähnten Umhüllung zu minimieren, beides mit dem Ziel, die Umhüllung zuverlässig bis zum Klarspülgang stabil zu erhalten.

Zur Fixierung des Teilchens im Hohlraum kommt selbstverständlich nicht nur ein herkömmlicher Kleber in Betracht, sondern auch andere Zusammensetzungen und Mittel, die den gleichen Zweck erfüllen, beispielsweise eine mechanische Fixierung, wie z. B. ausreichender Reibschluß zwischen Tablette und Teilchen an zumindest einigen Stellen oder eine Steckverbindung zwischen Tablette und Teilchen. Darüber hinaus sind auch weitere, vorzugsweise während des Hauptreinigungsganges aufschmelzende oder sich auflösende Verbindungen als Fixierungsmittel zwischen dem Teilchen und der Tablette möglich.

Selbstverständlich sind für die Gestaltung des Hohlraumes in der Tablette bzw. des darin aufgenommenen Teilchens verschiedenste weitere geometrische Formen möglich, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, etc. Die Gestalt und Größe des Hohlraumes in der Tablette und diejenige des darin aufgenommenen Teilchens müssen dabei nicht miteinander korrespondieren. So kann beispielsweise in einem kugelförmigen Hohlraum ein zylinderförmiges Teilchen aufgenommen sein. Alle möglichen weiteren Kombinationsmöglichkeiten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar. Weiterhin ist es möglich, den Hohlraum nicht nur mit einem Teilchen, sondern mit mehreren kleineren Teilchen zu füllen.

In Fig. 3 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Grundlage einer üblichen 2-Schicht-Tablette 1 dargestellt. In diesem Fall besteht die obere Haltablette 3 aus zwei Teilen, die sowohl einen ausreichenden Hohlraum 5 zur Aufnahme des Teilchens 6 als auch eine Öffnung zur Seite 11 der Tablette hin zur Verfü-

gung stellen. In diesem Fall ist das Teilchen 6 daher nicht vollständig von der Basiszusammensetzung der Tablette 1 umgeben, so daß es im Inneren der Tablette 1 von außen sichtbar ist. Auch in diesem Falle kann das Teilchen im Hohlraum 5 entweder lose aufgenommen sein (sofern durch entsprechende Auswahl der Größe des Teilchens 6 einerseits und der Größe der Öffnung des Hohlraums 5 zur Seite 11 der Tablette sichergestellt ist, daß das oder die Teilchen im Hohlraum nicht durch die Öffnung hindurchtreten kann bzw. können) oder im Inneren des Hohlraums 5 durch entsprechende Mittel, wie bspw. Kleber, fixiert sein.

Eine dritte mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 4. Grundlage bietet diesmal eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d. h. nur aus einer Schicht 2' mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe besteht. In dieser Schicht 2' wird mittels einer geeigneten Vorrichtung eine Vertiefung 4' ausgebildet. In diese Vertiefung 4' wird das Teilchen 6' eingebracht, das in diesem Falle, da die Vertiefung nach der Seite 11' der Tablette 1' hin soweit offen ist, daß ohne Fixierung ein Herausfallen des Teilchens aus der Vertiefung möglich wäre, etwa mit einem Kleber 10' oder einer fixierenden Zwischenschicht oder mechanisch (z. B. durch Reibschluß) in der Vertiefung fixiert ist. Selbstverständlich ist dieses Prinzip auch auf mehrschichtige Tabletten übertragbar.

Auch in diesem Falle sind verschiedenste geometrische Ausführungsformen möglich. So kann die Vertiefung beispielsweise parallel zur Seite 11' einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Eine beliebige Vielzahl anderer Querschnitte ist allerdings ebenfalls denkbar, bspw. jedes beliebige Vieleck. Das in der Vertiefung 4' aufgenommene Teilchen 6' kann dabei ebenso wie bei der Ausführungsform nach Fig. 3 jede beliebige (und von der Form der Vertiefung 4' unabhängige) Form annehmen, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, Quader, etc.

Es kann auch daran gedacht werden, das Teilchen 6' in einem an beiden Seiten offenen Hohlraum in der Tablette zu fixieren, wie bspw. in einem durch den Tablettenkörper 1' hindurchgehenden zylindrischen Loch 4', in dem ein entsprechendes zylinderförmiges Teilchen 6' fixiert wird (Fig. 5a und b).

Eine weitere mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 6. Diese ist im wesentlichen so aufgebaut wie die Ausführungsform gemäß Fig. 4, d. h. eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d. h. nur aus einer Schicht 2' mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe. Im vorliegenden Fall enthält das Teilchen 6'' allerdings nicht nur einen Kern (wie in Fig. 4), sondern eine Vielzahl von Kernen 8'', die insgesamt in einer Umhüllung 9'' eingebettet sind. Bei dieser Ausführungsform ist es beispielsweise auch möglich, Kerne unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Form (eingekapseltes Material oder feste Kerne) in ein Teilchen 6'' einzuarbeiten.

Sowohl bei den dargestellten Ausführungsformen als auch bei weiteren denkbaren Alternativen ist es wesentlich, daß für das die im Klarspülgang freizusetzende(n) Substanz(en) enthaltende Teilchen zumindest in der ersten Phase des Hauptreinigungsganges eine lokale Umgebung mit ausreichender Ionenkonzentration bzw. pH-Wert, die (der) als "Trigger" für die Auflösung der Umhüllung dient, vorliegt, d. h. in einer Phase, in der – wie aus Fig. 1 ersichtlich – der pH-Wert noch relativ niedrig liegt, d. h. kurzzeitig in einem Bereich liegt, in dem eine erhöhte Löslichkeit der Umhüllung gegeben wäre. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß die Umhüllung bis zum Klarspülgang eine ausreichende Stabilität aufweist.

### Beispiel 1

#### Herstellung des Kerns

##### a. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Klarspülers im Klarspülgang

Der (die) Kern(e) des bzw. der Teilchen, der (die) seine (ihre) eigentliche Aktivität erst im Klarspülgang entfalten soll(en), muß (müssen) bei dieser Zielvorgabe mindestens eine als Klarspüler wirksame Substanz umfassen. Vorteilhafterweise wird bei der vorliegenden Erfindung ein gering schäumendes, nicht-ionisches Tensid eingesetzt. Derartige Tenside sind beispielsweise Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholethoxylat/propoxylate, Ethoxylat/Propoxylat-Polymere, wie z. B. die Produkte aus der Synperonic®- und Brij®-Reihe von ICI, die Produkte aus der Plurafac®, Pluronic®- und Lutensol®-Reihe von BASF, die Produkte aus der Genapol®-Reihe von Clariant, und die Produkte aus der Poly-tergent®-Reihe von Olin.

Andere mögliche Beispiele für derartige Tenside sind Alkylpolyglykoside, Glucamide und Alkylpyrrolidone. Darüberhinaus kommen selbstverständlich aber auch alle weiteren Tenside in Betracht, die die gewünschte Wirksamkeit als Klarspüler entfalten können.

Die meisten für den Einsatz als Klarspüler bekannten Substanzen sind Flüssigkeiten oder wachsartige Feststoffe. Für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung spielt der Aggregatzustand der als Klarspüler wirksamen Substanz allerdings keine entscheidende Rolle. Wenn Flüssigkeiten eingesetzt werden sollen, können diese vor dem Aufbringen der Umhüllung als Tensid-enthaltende Kapseln, wie z. B. Gelatinekapseln, vorgelegt werden bzw. durch andere geeignete Maßnahmen in einen umhüllbaren Zustand überführt werden. Feststoffe können üblicherweise unmittelbar mit der Umhüllung versehen werden, wobei das Beschichtungsverfahren ggf. auf die entsprechende Substanz abgestellt werden muß.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung haben sich Schmelzmischungen als besonders vorteilhaft erwiesen, die feste Tensidteilchen mit einem Schmelzpunkt von mehr als 35°C, vorzugsweise zwischen etwa 55 bis 70°C, liefern.

Die sich aus der folgenden Tabelle 1 ergebenden Kombinationen verschiedener Polyethylenglykole mit dem Tensid Synperonic® RA 30, einem Blockethylenoxid/propylenoxid, gebunden an einen C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohol, (C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>O(EO)<sub>6</sub>(PO)<sub>3</sub>), wurden als Schmelzmischungen in Form von Zylindern mit einem Gewicht von etwa 0,25 g hergestellt. Die Schmelzpunktbestimmungen ergaben die in der Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1

Code	RA 30 [%]	PEG 8000 [%]	PEG 10000 [%]	PEG 20000 [%]	PEG 350000 [%]	Schmelz- punkt [°C]
C1	30		70			58-63
C2	40		60			57-60
A30	50		50			57-60
A31	60		40			54-58
A30	50	50				57-60
C3	60	40				57-60
C4	65	35				55-59
A33	50			50		59-65
C17	60			40		58-63
C18	70			30		57-64
A34	50				50	59-65
C15	60				40	58-66
C16	70				30	57-64

Ogleich alle Kombinationen als grundsätzlich geeignet anzusehen sind, zeigte insbesondere die 50: 50-Mischung A33 eine herausragende Stabilität und war leicht zu handhaben, insbesondere auch im Hinblick auf des anschließende Beschichtungsverfahren. Sämtliche Proben zeigten eine schnelle Auflösung in Wasser, so daß in jedem Falle eine optimale Aktivität als Klarspüler gewährleistet ist.

Selbstverständlich ist die Erfindung in keiner Weise auf die beispielhaft dargestellten Kombinationen beschränkt. Grundsätzlich kommt – wie bereits ausgeführt – jede Art von Tensid für den Einsatz bei der vorliegenden Erfindung in Betracht, die als Klarspüler einsetzbar ist.

#### b. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes im Klarspülgang

Bleichmittel-haltige, d. h. oxidierende, Geschirrspülmittelzusammensetzungen schränken die Einsatzmöglichkeiten von Duftstoffen, die in solchen Zusammensetzungen verwendet werden können, beträchtlich ein. Die kontrollierte Freisetzung eines Duftstoffes im Klarspülgang würde eine weit größere Flexibilität bei der Verwendung von Duftstoffen ermöglichen.

Für die kontrollierte Freisetzung eines Duftstoffes oder einer Duftstoffzusammensetzung im Klarspülgang kann ein Kern für ein entsprechendes erfindungsgemäßes Teilchen hergestellt werden, indem eine Mischung aus 50 Gew.-% geschmolzenem Polyethylenglykol, z. B. PEG 8000, 25 Gew.-% Duftstoff oder Duftstoffzusammensetzung und 25 Gew.-% Diethylphthalat in einer Form abgekühlt werden, um ein bspw. kugelförmiges Teilchen mit einem Gewicht von bspw. 0,75 g zu bilden.

#### c. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung einer antibakteriellen Zusammensetzung im Klarspülgang

Die Verwendung eines erfindungsgemäßen Teilchens mit einem Kern bzw. mehreren Kernen, da (die) eine antibakterielle Zusammensetzung umfaßt (umfassen), in eine Tablette zur Verwendung in einem Geschirrspüler würde die Möglichkeit eröffnen, gleichzeitig zwei unterschiedliche Zusammensetzungen im Klarspülgang freizusetzen, nämlich die antibakterielle Zusammensetzung aus dem (den) Kern(en) des erfindungsgemäßen Teilchens und den Klarspüler aus der üblichen Dosiervorrichtung des Geschirrspülers.

Für ein derartiges Teilchen wird ein entsprechender Kern hergestellt indem eine Mischung aus 100% geschmolzenem Benzalkoniumchlorid (Barquat®MS-100) in einer Form abgekühlt wird, um ein bspw. kugelförmiges Teilchen mit einem Gewicht von z. B. 0,64 g herzustellen.

#### d. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung von Enzymen im Klarspülgang

Da Proteasen, die üblicherweise in Geschirrspülmittelzusammensetzungen eingesetzt werden, nachgewiesenermaßen Lipasen abbauen und damit deren Aktivität verringern können, wäre es wünschenswert, derartige Lipasen in den (die)



Kern(e) eines erfindungsgemäßen Teilchens einzuarbeiten, so daß die Lipasen erst kontrolliert im Klarspülgang freigesetzt würden, was eine optimale Leistung dieser Enzyme ermöglichen könnte.

Zu diesem Zweck können 0,4 g eines körnigen lipolytischen Enzyms (z. B. Lipolase® 100T (Novo)) in eine Hartgelatine kapsel mit z. B. abgerundeter zylindrischer Form gegeben werden, z. B. von der Art, wie sie für Arzneimittel verwendet wird.

## Beispiel 2

### Screening-Verfahren für Umhüllungsmaterialien

Wie oben ausgeführt, ist es für die vorliegende Erfindung von wesentlicher Bedeutung, daß das Material für die Umhüllung des Teilchenkernes (der Teilchenkerne), der (die) die Substanz umfaßt (umfassen), die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang des Geschirrspülers entfaltet, eine Löslichkeit zeigt, die von der Konzentration eines spezifischen ausgewählten Ions abhängt. Auf diese Weise ist die Umhüllung im Hauptreinigungsgang im wesentlichen unlöslich und wird löslich gemacht und löst sich vom Teilchen, wenn die Ionenkonzentration während des (der) Zwischenspülganges (Zwischenspülgänge) bzw. des Klarspülganges absinkt.

Es ist beobachtet worden, daß die Verdünnung aufgrund des Abpumpens der Waschlauge und des Einstromens von Frischwasser, das im Verlauf der verschiedenen Spülgänge auftritt, bewirkt, daß die Ionenkonzentration um das 20- bis 200-fache zwischen dem Ende des Hauptreinigungsganges und dem letzten Spülgang absinkt.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung sind Verfahren zum Screening der Geeignetheit unterschiedlicher Polymere für ihre Verwendung als Umhüllungsmaterialien entwickelt worden, das in der Bestimmung der Löslichkeit derartiger Polymere bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen besteht, die mindestens um das 20-fache, bevorzugter um das 200-fache auseinanderliegen.

Die Werte für die Ionenkonzentration, die beim Screening der Polymere verwendet werden sollten, hängen von der Formulierung der Basiszusammensetzung der Tablette ab, in die das umhüllte Teilchen eingearbeitet werden soll.

Tatsächlich sollte der Wert für die höchste Ionenkonzentration, die für das Screening-Verfahren verwendet wird, der Konzentration des ausgewählten Ions entsprechen, die in der Waschlauge anzutreffen ist, nachdem sich das Maschinengeschirrspülmittel vollständig aufgelöst hat. Wenn erst einmal diese Konzentration bestimmt ist, sollte der niedrigere Wert für die Ionenkonzentration auf das 20- bis 200-fache unterhalb dieses höheren Wertes festgesetzt werden.

Mit diesen Angaben liegt es innerhalb des Durchschnittskönnens und -wissens eines Fachmannes auf diesem Gebiet, die Werte für die Ionenkonzentration der Testlösungen zu bestimmen, die in den unten beschriebenen Testverfahren verwendet werden sollten.

### Verfahren zur Vorbereitung der Testlösung und zur Durchführung und Bewertung der Tests

Die zu untersuchenden Materialien werden in Lösemitteln gelöst, in denen sie leicht löslich sind. Die Lösungen werden auf Glasplatten verteilt und anschließend bei Raumtemperatur aufgetrocknet, bis sie ein konstantes Gewicht zeigen.

Die Glasplatten werden bei einer kontrollierten Temperatur in ein Becherglas mit Testlösung gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem Magnetrührer mit kontrollierter Rührgeschwindigkeit gerührt. Nach ca. 10 Minuten werden die Glasplatten aus dem Becherglas entnommen und bei Raumtemperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse werden als Gewichtsverlust [%] ausgedrückt.

Selbstverständlich müssen die Screening-Verfahren an die Zusammensetzung des Maschinengeschirrspülmittels angepaßt werden, da diese den wesentlichen Einfluß auf das Ionenkonzentrations- bzw. pH-Profil im Geschirrspülzyklus ausübt. Ziel ist in jedem Fall die Überprüfung des Löslichkeitsgrades der entsprechenden Materialien bei unterschiedlichen Zuständen, nämlich hohe(r) bzw. niedrige(r) Ionenkonzentration bzw. pH-Wert.

Mit diesen Vorgaben liegt es für einen Fachmann auf diesem Gebiet lediglich in seinem Durchschnittskönnen, spezielle Versuchsparameter für das Screening aufzustellen. Beispielhaft werden im folgenden zwei Screening-Verfahren dargestellt, mit denen einige der möglichen Materialien für die Umhüllung der erfindungsgemäßen Teilchen getestet wurden.

### Screening-Verfahren 1

Screening-Verfahren 1 wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation der Waschlauge durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei Pufferlösungen wie folgt hergestellt:

Vorratslösung:  
7,507 g Glycinpuffer (Merck 104169)  
5,850 g NaCl  
aufgefüllt mit Wasser auf 1000 ml.

pH 8-Pufferlösung:  
500 ml Vorratslösung  
500 ml dest. H<sub>2</sub>O  
1,23 g 1 N NaOH

pH 10-Pufferlösung:  
500 ml Vorratslösung  
500 ml dest. H<sub>2</sub>O  
32,6 g 1 N NaOH.

## Screening-Verfahren 2

Screening-Verfahren 2 wurde mit der folgenden Reinigungsmittelformulierung durchgeführt, um die Bedingungen in verschiedenen Stufen eines Geschirrspülerzyklus zu simulieren. Konzentrationen von 4 bis 5 g/l sind für die Reinigungsmittelbeladung im Waschzyklus üblich. Konzentrationen von etwa 20–40 mg/l sind für den Klarspülgang üblich.

## Reinigungsmittelformulierung

Inhaltsstoff	Gew.-%
10 Natriumperborat-Monohydrat	9,00
Natriumtripolyphosphat	48,00
Natriumcarbonat	28,00
Polyethylenglykol	4,00
Polymer	1,50
15 TAED	3,00
Enzyme	1,50
Tensid	3,50
Additive	1,50
20 Gesamt	100,00

## Screening-Verfahren 3

Screening-Verfahren 3 wird zum Screening auf Verbindungen verwendet, deren Löslichkeit sich in Abhängigkeit von der Konzentration von Kalium-Ionen verändert. Die mit derartigen Screening-Verfahren ermittelten Verbindungen können eingesetzt werden, wenn im Hauptreinigungsgang – wie zuvor dargestellt – eine entsprechend hohe Konzentration an Kalium-Ionen vorliegt, die entsprechend durch Verdünnung im Klarspülgang herabgesetzt wird.

Das Screening-Verfahren 3 wurde mit der folgenden Formulierung durchgeführt, um entsprechende Bedingungen zu simulieren.

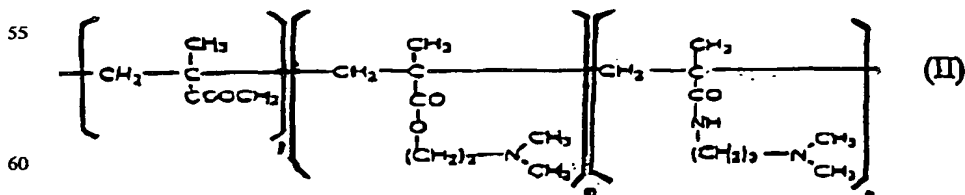
## Formulierung

Inhaltsstoff	Gew.-%
35 Kaliumtripolyphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
40 Natriumperborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

## Beispiel 3

## Auswahl von Materialien für die Umhüllung der Teilchen

50 Mit den in Beispiel 2 beschriebenen Screening-Verfahren wurden verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Umhüllung der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Eines dieser Materialien, im folgenden "Polymer 1", ist ein Polymer, wie es in der japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschrieben ist, d. h. ein Polymer der allgemeinen Formel II mit  $l/(1+m+n) = 0,35$ ;  $m/(1+m+n) = 0,45$ ;  $1+m+n = 1500-1800$ .



Die Herstellung des Polymers erfolgte in üblicher Weise durch Massepolymerisation. Die Ergebnisse der Screeningtests waren wie folgt:

# DE 198 34 180 A 1

## Screening-Verfahren 1

Filme aus Polymer 1 wurden aus einer 10%igen Lösung in Isopropanol hergestellt.

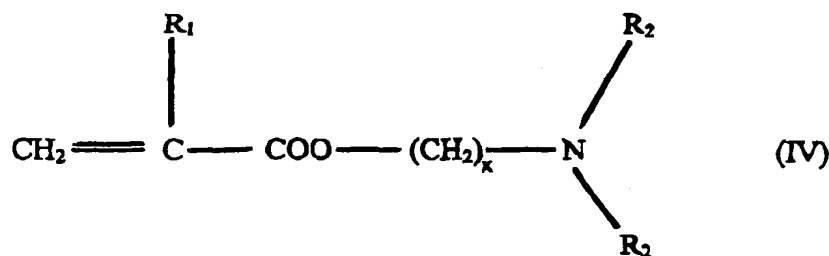
pH-Wert der Pufferlösung	Gewichtsverlust bei 30 °C [%]	Gewichtsverlust bei 60 °C [%]
10	7-8	5-8
8	81-88	91-95

## Screening-Verfahren 2

Filme aus Polymer 1 wurden aus 10%iger Lösung in einer Mischung aus Wasser und 1 N HCl (17 : 1) hergestellt.

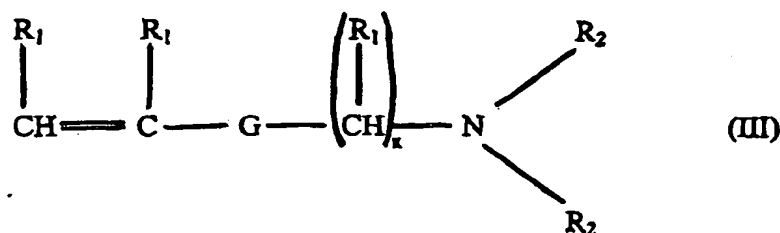
Konz. Reinigungsmittel pH-Wert	Gewichtsverlust bei 30 °C [%]	Gewichtsverlust bei 60 °C [%]
4 g/l 10,6	8-15	6-15
0,02 g/l 8,5	90-95	89-95

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf dieses beispielhafte Polymer beschränkt, wobei natürlich bereits eine große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere gegeben bzw. auf Verbindungen der Formel IV erweiterbar ist:

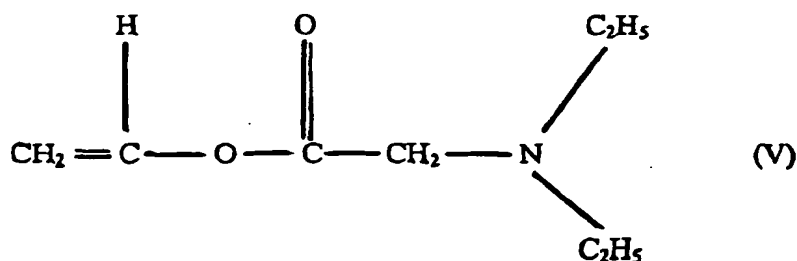


wobei R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

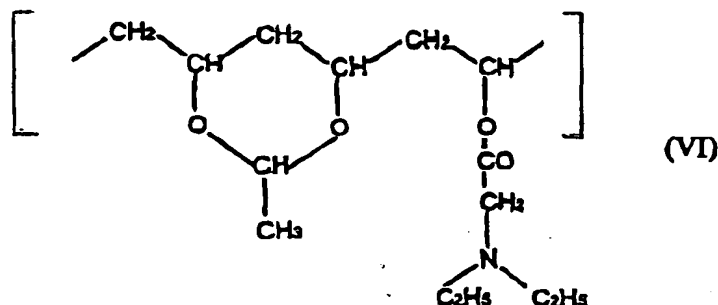
Daneben sind innerhalb der größeren Klasse von Verbindungen mit Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, beispielhaft noch Polymere mit einer Wiederholungseinheit einsetzbar, die auf einer Verbindung mit der Formel V beruhen



bspw. ein pH-empfindliches Polymer ("Polymer 2") mit der Wiederholungseinheit VI, das kommerziell erhältlich ist von der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEA<sup>®</sup>,

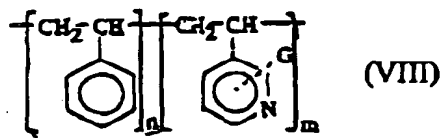
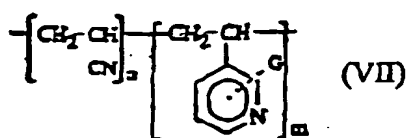


Das oben beschriebene Screening-Verfahren 2 wurde ebenfalls mit "Polymer 2" durchgeführt:

15 g "Polymer 2" und 5 g Mowiol<sup>®</sup> 3-98 (Clariant) wurden in 200 ml einer Mischung aus Wasser/Ethanol/1N HCl 12 : 8 : 1 gelöst. Filme wurden gebildet und getestet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Konzentration Reinigungsmittel	Gewichtsverlust bei 30°C [%]	Gewichtsverlust bei 60°C [%]
pH-Wert		
4 g/l	2-8	5-7
10,6		
0,02 g/l	32-40	45-47
8,5		

Weitere Polymere, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, bzw. in einfacher Art und Weise so modifiziert werden können, daß sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, der folgenden Formeln VII und VIII, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.

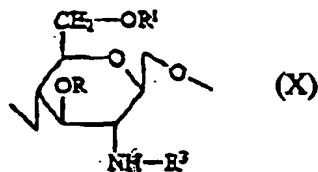
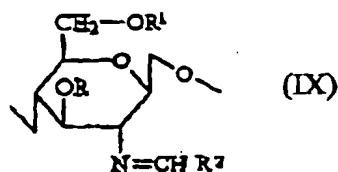


Ein Polymer gemäß obiger Formel VIII, nämlich Poly(4-Vinylpyridin-Styrol)-Copolymer (Scientific Polymer Products, Inc.), "Polymer 3", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 2 getestet:

10 g "Polymer 3" wurden in 230 ml Wasser/1N HCl 6,25 : 1 gelöst. Die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests erfolgte wie oben beschrieben. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

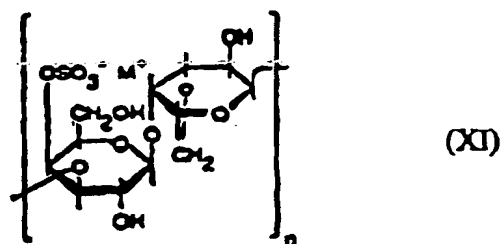
Konzentration Reinigungsmittel	Gewichtsverlust bei 30°C [%]	Gewichtsverlust bei 60° [%]
pH-Wert		
4 g/l	0-6	5-12
10,6		
0,02 g/l	68-85	92-94
8,5		

Weitere Polymere sind (z. B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten IX und X



Daneben ist es auch möglich in der Umhüllung des Kernmaterials Substanzen oder Substanzgemische einzusetzen, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf eine Änderung in der Ionenkonzentration reagieren, d. h. Ionenkonzentrations-empfindliche Polymere. Hierfür kommen beispielsweise die in den Druckschriften EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschriebenen partiell hydrolysierten Polyvinylacetate (kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Mowiol® (Clariant)) in Betracht, die in der Gegenwart von Boraten aufgrund der Komplexbildung der Borate mit Polyolen eine entsprechende Ionenkonzentrations-Abhängigkeit zeigen. Erste erfolgreiche Tests wurden mit dem Produkt Mowiol® 56-88 durchgeführt.

Ein weiteres Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid  $\kappa$ -Carrageenan, das sich in Screening-Verfahren 3 (siehe Beispiel 2) als in seiner Löslichkeit von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer erwiesen hat.  $\kappa$ -Carrageenan wird dargestellt durch die folgende Formel XI:



Dieses Polymer, bezeichnet als "Polymer 4", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 3 getestet: 4 g  $\kappa$ -Carrageenan wurden in 96 g Wasser gelöst. 10 g Mowiol® 18-88 wurden in 90 g Wasser gelöst und beide Lösungen wurden vermischt. Die resultierende Lösung wurde für die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests verwendet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Konzentration Reinigungsmittel	Gewichtsverlust bei 30°C [%]	Gewichtsverlust bei 60° [%]
4 g/l	0,5-3,0	11,0-12,0
0,02 g/l	24,5-25,0	78,0-85,0

Die obige Liste von Verbindungen, die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeignet sind, ist selbstverständlich nicht abschließend. Weitere Polymere, die ihre Löslichkeit durch Veränderung des pH-Wertes oder der Ionenkonzentration im gewünschten Bereich verändern, sind denkbar oder können entwickelt werden und fallen somit unter den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung. Darüberhinaus sind die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeigneten Substanzen nicht auf polymere Verbindungen beschränkt, obgleich solche Verbindungen hier als bevorzugte Ausführungsformen beschrieben sind.

Mit Hilfe der oben angegebenen Screening-Verfahren bzw. Screening-Verfahren, die auf die Messung einer Ionenkonzentrations-Empfindlichkeit angepaßt sind, können verschiedene weitere kommerziell verfügbare oder durch einfache Modifikationen erhältliche Materialien auf ihre Eignung in der vorliegenden Erfindung untersucht werden. Die Auswahl derartiger Polymere ist bei der entsprechend klaren Zielvorgabe und den angegebenen Screening-Verfahren eine für den Durchschnittsfachmann ohne Schwierigkeiten zu lösende Aufgabe.

#### Beispiel 4

##### Herstellung eines erfindungsgemäßen Teilchens

Die in Beispiel 1 beschriebenen unterschiedlichen Kerne wurden als Grundlage zur Herstellung von erfindungsgemäßen Teilchen verwendet. Diese Kerne wurden in einer Vorrichtung zum Aufbringen einer Filmbeschichtung, wie sie aus der pharmazeutischen Industrie bekannt ist (bspw. von den Firmen Lödige, Ilüttlin, GS, Manesty und Driam), einzeln oder zu mehreren (Fig. 6) mit einer Umhüllung versehen.

In dem Fall, daß der (die) Kern(e) einen Inhaltsstoff aufweist (aufweisen), der eine gewisse Unverträglichkeit mit dem Material der Umhüllung zeigt, kann (können) der (die) Kern(e) vor Aufbringen dieser Umhüllung mit einem Schutzüberzug versehen werden. Hierfür kommen verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Materialien in Betracht, wie bspw. Cellulose, Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Derivate und Mischungen derselben. Obwohl nicht zwingend erforderlich, wurde bei Verwendung der Kerne von Beispiel 1 in allen Fällen ein solcher Schutzüberzug verwendet, wobei bevorzugt eine 10 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Polyvinylalkohols, bspw. des Polyvinylalkohols Mowiol® 5-88 (Clariant), zum Einsatz kam. Die Menge des aufgetragenen Schutzüberzuges kann vom Fachmann ohne weiteres in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kernes (der Kerne) variiert und entsprechend angepaßt werden.

Erste Versuche haben gute Ergebnisse mit 3 Gew.-% im Falle 1a, 2 Gew.-% im Falle 1b, 3 Gew.-% im Falle 1c und 4 Gew.-% im Falle 1d, des Polymers (Trockenmasse), jeweils bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens, ergeben.

Die Ionenkonzentrations-empfindliche Umhüllung kann auf den (die) Kern(e) bzw. Schutz-Überzug grundsätzlich in jeder beliebigen Menge und Dicke aufgebracht werden, solange gewährleistet ist, daß die Umhüllung sich im Klarspülgang schnell genug ab- oder auflöst, damit die im Kern (in den Kernen) enthaltene Substanz ihre Wirkung entfalten kann. In einer bevorzugten Ausführungsform werden auf die Kerne 1-10 Gew.-%, bevorzugt 4-8 Gew.-%, des Ionenkonzentrations-empfindlichen Umhüllungsmaterials (Trockenmasse), bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens, aufgebracht.

Vorzugsweise sollten die erfindungsgemäßen Teilchen eine solche Größe aufweisen, daß sie durch die Abpumpvorgänge nach dem Hauptreinigungsgang bzw. dem Zwischenspülgang nicht oder zumindest nicht in beträchtlichem Umfang aus dem Geschirrspüler ausgetragen werden. Hierfür ist üblicherweise eine Größe von ungefähr 1 cm größter Durchmesser ausreichend. Kleinere oder größere Abmessungen können aber selbstverständlich gewählt werden, solange die Funktionsweise insgesamt gewährleistet ist.

Für die weiteren Tests wurde als Umhüllung "Polymer 1" aus Beispiel 3 verwendet und als 10%ige Lösung des Polymers in 0,055 N wäßriger HCl aufgebracht.

#### Beispiel 5

##### Herstellung einer 2-Schicht-Geschirrspülmittelette mit Klarspüler-Teilchen

Eine typische 2-Schicht-Geschirrspülmittelette, die zur Aufnahme eines Klarspüler-Teilchens in einem darin ausgebildeten Hohlraum gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe in grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Maschinen und unter Anwendung von grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Betriebsparametern hergestellt werden. Eine mögliche Form einer solchen Tablette ist eine quaderförmige Tablette aus zwei im wesentlichen gleich dicken Schichten, wobei in der größten Fläche jeder dieser Schichten eine halbkugelförmige Ausnehmung ausgebildet wird, so daß bei Zusammenfügen der beiden Haltabletten ein im wesentlichen kugelförmiger Hohlraum im Inneren ausgebildet wird (siehe Fig. 2).

Die Zusammensetzung der Geschirrspülmittelette orientiert sich dabei an handelsüblichen Produkten. Eine beispielhafte Zusammensetzung ergibt sich aus der folgenden Tabelle 2. Selbstverständlich kommen auch andere Zusammensetzungen in Betracht, insbesondere solche, die zur Unterstützung der den Kern umgebenden Verbindung - beispielsweise in der Bereitstellung der Alkalität - optimiert sind.

Tabelle 2

	Weiß e Schicht	Gefärbte Schicht
	50 %	50 %
Natriumperborat-Monohydrat	18,00	
Natriumtripolyphosphat	48,00	48,00
Natriumcarbonat	24,00	32,00
Polyethylenglykol 6000	3,00	5,00
Polymer		3,00
TAED		6,00
Enzyme		3,00
Farbstoff		0,02
Tensid	4,50	2,50
Additive	2,50	0,50
	100,00	100,00

Für die in den Beispielen 6 und 7 durchgeführten Tests wurden Haltabletten mit einem Gewicht von ca. 11,5 g hergestellt. Der bei Zusammenfügen der Haltabletten entstehende Hohlraum hatte einen Innendurchmesser von ca. 1,2 cm.

Das gemäß Beispiel 1a und 4 hergestellte Klarspüler-Teilchen wird in die halbkugelförmige Ausnehmung der weißen bzw. gefärbten Haltablette gegeben. Anschließend wird eine fixierende Substanz z. B. ein Kleber (bspw. Polyethylenglykol, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Silikat, bevorzugt geschmolzenes PEG 4000) auf die entsprechende Fläche der Haltablette und ggf. auch auf das Klarspüler-Teilchen aufgebracht und die zweite Haltablette (eingefärbt bzw. weiß) auf die erste Haltablette mit Klarspüler-Teilchen aufgepreßt.

## Beispiel 6

In diesem Beispiel wird ein Test beschrieben, mit dem der Übertrag des Klarspüler-Tensids in den Klarspülgang bei Verwendung der gemäß Beispiel 5 hergestellten Tablette nachzuweisen ist.

Die Klarspüler-Teilchen haben einen mittleren Gehalt von Tensid bzw. Polyethylenglykol von jeweils etwa 0,37 g. Die mittlere Wassermenge im Klarspülgang beträgt etwa 5,0 l. Die zu erwartende maximale Menge an Tensid plus PEG im Klarspülgang sollte daher bei Verwendung von einer Tablette pro Geschirrspülzyklus bei 0,148 g/l liegen.

Es wurden jeweils drei unterschiedliche Versuche mit drei unterschiedlichen Tabletten in einem Geschirrspüler BOSCH SMS 3047 durchgeführt. Die Wasserhärte betrug etwa 17° dH.

1. Geschirrspülmitteltablette ohne Klarspüler-Teilchen; Temperatur 65°C.
2. Geschirrspülmitteltablette mit Klarspüler-Teilchen (Beispiel 6); Temperatur 65°C.
3. Geschirrspülmitteltablette mit Klarspüler-Teilchen (Beispiel 6); Temperatur 55°C.

Bei jedem Versuch wurde ein Minimum von 1 l Waschlauge aus dem Klarspülgang entnommen, kurz bevor das Wasser ablaufen gelassen wurde. Die Proben wurde mit 1.1 bis 3.3 gekennzeichnet. Die Lauge wurde anschließend analysiert, um die Gesamtmenge an Tensid plus Polyethylenglykol im Klarspülgang nachzuweisen. Die Messungen wurden vorgenommen, indem Tensid und PEG extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und eine gravimetrische Bestimmung des nicht-flüchtigen Rückstandes vorgenommen wurde.

Es sei darauf hingewiesen, daß mit dieser Analyseverfahren sowohl das eingesetzte nichtionische Tensid als auch das Polyethylenglykol erfaßt werden.

Tabelle 3

	Versuch 1 mg/l	(n = 1) %	Versuch 2 mg/l	(n = 2) %	Versuch 3 mg/l	(n = 3) %
n.1	1,0		43,6	29,5	91,9	62,1
n.2	10,4		48,8	33,0	64,2	43,4
n.3	7,0		32,7	22,1	76,5	51,7

## Beispiel 7

Der in diesem Beispiel beschriebene Test dient dazu, die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Hinblick auf die Effektivität im Klarspülgang zu testen.

Als Vergleich mit der erfindungsgemäß hergestellten Geschirrspülmitteltablette mit Klarspüler-Teilchen, wie hergestellt in Beispiel 6, wurde die Klarspülleistung von getrennt zugegebenem Geschirrspülmittel und Klarspüler untersucht, wobei das Geschirrspülmittel der Tablettenzusammensetzung der erfindungsgemäßen Tablette entsprach und ein handelsüblicher Klarspüler eingesetzt wurde. Der verwendete Geschirrspüler war eine BOSCH SMS 3047. Die Wasserhärte betrug etwa 17 bis 19° dH. Die eingestellte Temperatur lag bei 65°C. Der Geschirrspüler war mit 20 Gläsern, 20 schwarzen Porzellantellern und 20 Stück Besteck beladen.

Die Verschmutzung der Geschirrspülerbeladung wurde wie folgt vorgenommen:  
50 g Hackfleisch (Schwein : Rind, 1 : 1) wurde mit 2 g Fett angebraten. Nachdem eine leicht bräunliche Färbung erreicht war, wurde eine Soße, die 100 ml Wasser, 1 g Soßenbinder und 2,5 g Instantsoße enthielt, zum Fleisch zugegeben.

Dieses Material wurde in den Geschirrspüler gegeben, wobei das Sieb mit einem Stopfen verschlossen wurde, um die Verschmutzung bis zum Ende des Waschprogrammes in der Maschine zu halten. Das Geschirrspülmittel wurde zu Beginn des Klarspülganges zudosiert. Die Beurteilung der Geschirrspülerbeladung wurde 10 Minuten nach Abschluß des Geschirrspülzyklus vorgenommen.

Die visuelle Beurteilung erfolgte nach folgender Rangtabelle:

- 4 Punkte = ohne jegliche Flecken
- 3 Punkte = 1 bis 4 Flecken
- 2 Punkte = mehr als 4 Flecken bis  $\frac{1}{4}$  der Oberfläche mit Flecken bedeckt
- 1 Punkt =  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Oberfläche mit Flecken bedeckt
- 0 Punkte = fast vollständig mit Flecken bedeckt.

Die Fleckverhinderungsleistung wird in Prozent ausgedrückt. 100% Leistung bedeutet die maximal mögliche Punktzahl von 228 Punkten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4

Leistung			
	Reinigungsmittel + 2 ml Klarspülmittel	Reinigungsmittel + 3 ml Klarspülmittel	Tablette mit Klarspü- ler-Teilchen
Porzellan	66,9	75,6	96,9
Glas	25,6	26,9	49,4
Besteck	80,6	90,6	78,8
Gesamt	57,7	64,4	75,0

Die Ergebnisse zeigen eine ausgezeichnete Klarspülwirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Diese war besonders ausgeprägt bei Porzellan und Glas, wobei die Leistung bei Besteck vergleichbar mit derjenigen von herkömmlichen Zusammensetzungen war. Überraschenderweise zeigte sich damit sogar ein gegenüber der herkömmlichen Vorgehensweise der getrennten Zudosierung von Geschirrspülmittel und Klarspüler eine teilweise überlegene Klarspüleistung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

#### Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, **gekennzeichnet durch**
  - eine Basiszusammensetzung (2, 3; 2'), die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette (1; 1'); und
  - mindestens ein Teilchen (6; 6'; 6''), mit
    - mindestens einem Kern (8; 8'; 8''), der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, und
    - einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung (9; 9'; 9''), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt;

wobei das mindestens eine Teilchen (6; 6'; 6'') so in oder an der Tablette (1; 1') angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) (6; 6'; 6'') höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung (2, 3; 2') steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette (1; 1') ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6) in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung (2, 3) umgebenen Hohlraum (4, 5) der Tablette (1) aufgenommen ist bzw. sind, der ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen (6), das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) lose angeordnet ist (sind).
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) fixiert ist (sind).
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) durch einen Kleber fixiert ist (sind).
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum (4, 5) im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette (1) angeordnet ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette (1) einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum (4, 5) aufweist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum (4, 5) ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen (6) aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6; 6'') in mindestens einem Hohlraum (4') der Tablette (1') aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung (2') umgeben ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum eine Vertiefung (4') in einer der Oberflächen (11') der Tablette (1') ist, in der das (die) Teilchen (6; 6'') zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).
11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6; 6'') so in dem



Hohlraum oder in der Vertiefung (4') aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) (11') der Tablette (1') hervorsteht (hervorstehen).

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') parallel zu einer der Oberflächen (11'), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') sich zu der (den) Oberfläche(n) (11') nur so weit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen (6'; 6'') nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung (4') hindurchtreten kann (können).

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') lose angeordnet ist (sind).

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') fixiert ist (sind).

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') mit einem Kleber (10') fixiert ist (sind).

17. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiszusammensetzung (2, 3; 2') wenigstens eine Zusammensetzung umfaßt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Maschinengeschirrspülmittelzusammensetzung, einer Wasserenthärterzusammensetzung und einer Waschverstärkerzusammensetzung besteht.

18. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (9; 9'; 9'') wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration des spezifischen Ions am Ende des Hauptreinigungsganges der Geschirrspülmaschine nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration des spezifischen Ions im Klarspülgang eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie im Klarspülgang so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium des Klarspülganges ermöglicht wird.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung bei einem pI-Wert oberhalb von 10 keine oder nur geringe Löslichkeit zeigt und bei einem pH-Wert unterhalb von 9 eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie im Klarspülgang so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium des Klarspülganges ermöglicht wird.

21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

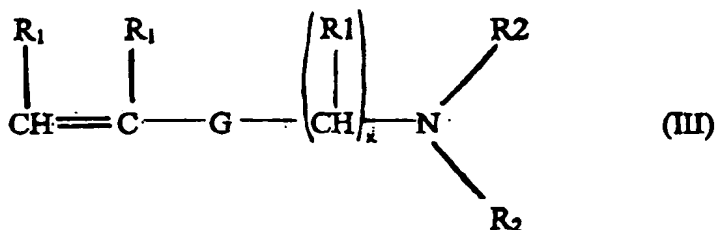
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

24. 'Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Amin ist.

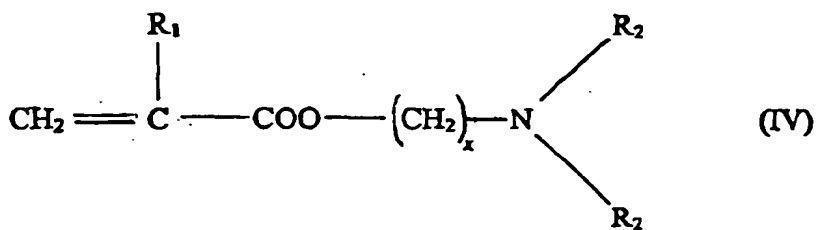
26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.

27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV beruht:



wobei R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

29. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Imin ist.

30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist.

31. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine Pyridingruppe ist.

32. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß basische Funktion eine Imidazolgruppe ist.

33. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

34. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung κ-Carrageenan umfaßt.

35. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Tensiden, antibakteriellen Zusammensetzungen, Silberschutzmitteln, Duftstoffen, Bleichmitteln, Desinfektionsmitteln, Mitteln zur Geruchsmaskierung, Antibelagmitteln und Enzymen besteht.

36. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

37. Zusammensetzung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in Form einer in einer Gelatine kapsel enthaltenen Flüssigkeit vorliegt.

38. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in einer festen Form vorliegt.

39. Zusammensetzung nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne einen Schmelzpunkt von mehr als 35°C aufweist.

40. Zusammensetzung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') einen Schmelzpunkt von zwischen 55 und 70°C aufweist.

41. Verfahren zur Durchführung eines Geschirrspülzyklus in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 40 zu einem geeigneten Zeitpunkt während des Vorspülganges bzw. des Hauptreinigungsganges zum in der Geschirrspülmaschine befindlichen Medium zugegeben wird.

42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß, für den Fall, daß die Basiszusammensetzung in Form der Tablette nicht in der Lage ist, nach ihrer Auflösung im Medium bis zum Ende des Hauptreinigungsganges eine Konzentration des spezifischen Ions im Medium zur Verfügung zu stellen, die ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern zu verhindern, diese ausreichende Konzentration des spezifischen Ions durch die Zugabe einer weiteren Zusammensetzung, wie beispielsweise eine Maschinengeschirrspülmittelzusammensetzung, zum Medium des Hauptreinigungsganges zu einem geeigneten Zeitpunkt bereitgestellt wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

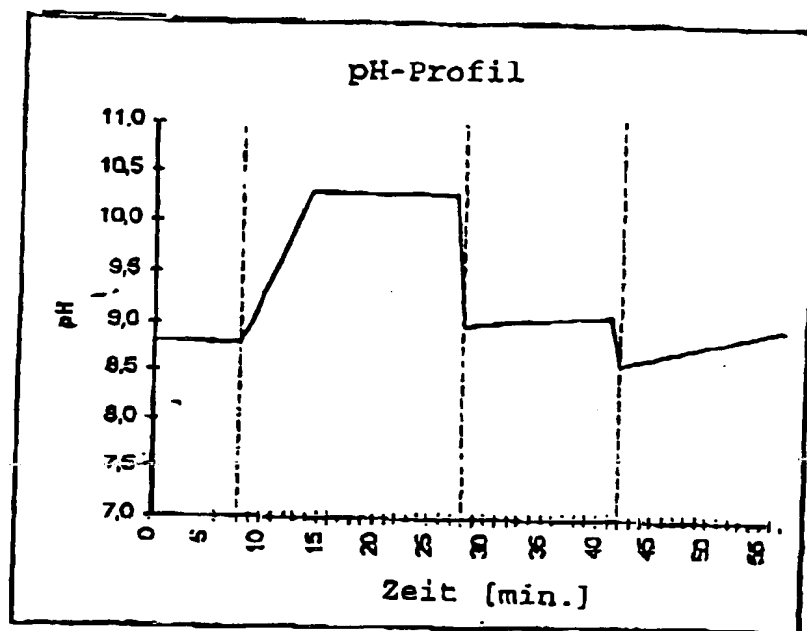


Fig. 1

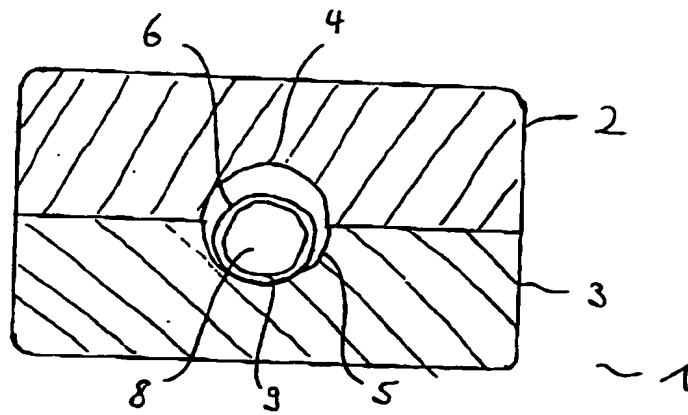


FIG. 2

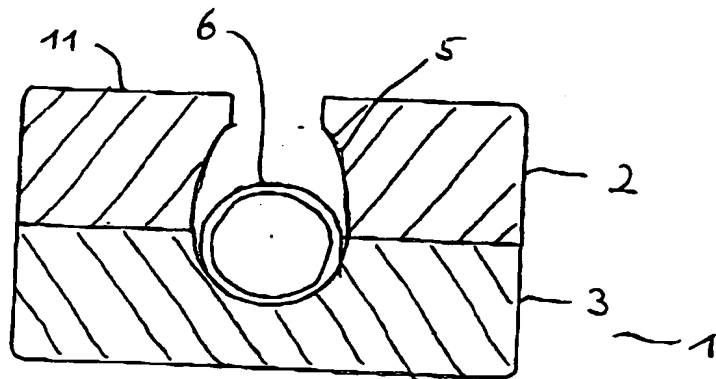


FIG. 3

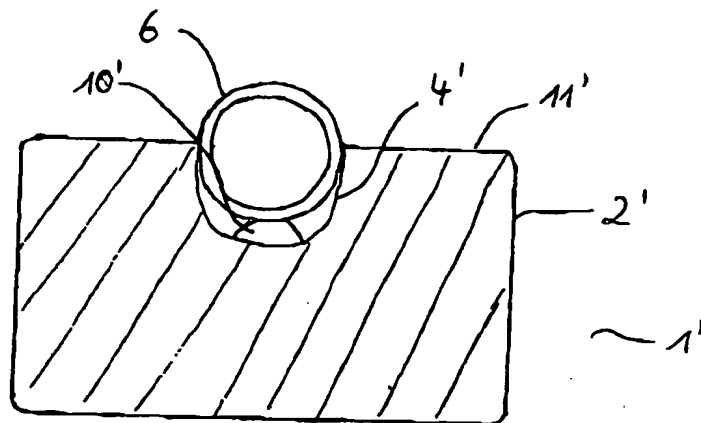


FIG. 4

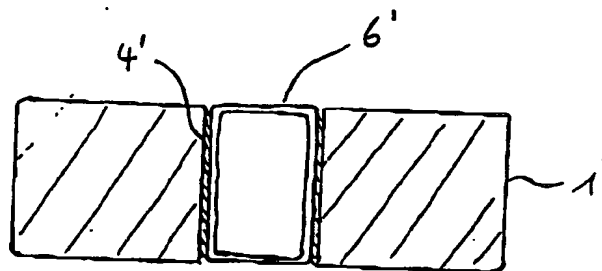


FIG. 5a

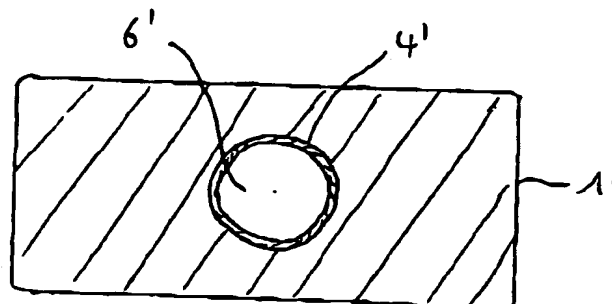


FIG. 5b

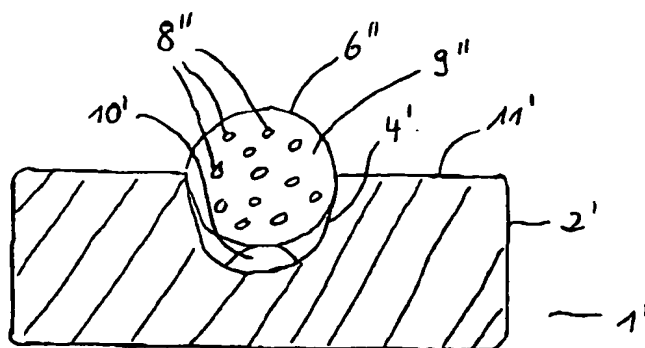


FIG. 6